

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013642785    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-126993/200114

XRAM Acc No: C01-037070

XRPX Acc No: N01-093738

Organic electroluminescent element for display panel, has organic layer containing electron transportation layer laminated by hole transportation layer having electron charge trap ability, between electrodes

Patent Assignee: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000252077	A	20000914	JP 9951152	A	19990226	200114 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9951152 A 19990226

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000252077	A		10	H05B-033/22	

Abstract (Basic): JP 2000252077 A

NOVELTY - An electroluminescent element (10) consists of electrodes (12,15) for hole injection and electron injection, respectively. An organic molecular layer containing an electron transportation layer (14) laminated by a hole transportation layer (13), is provided between the electrodes. The transportation layers have electric charge trap ability. Light is emitted by the recombination of electric charge.

USE - For display panel.

ADVANTAGE - The electric charge trap ability and luminescent efficiency of the electroluminescent element are enhanced.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional drawing of organic electroluminescent element.

Electroluminescent element (10)

Board (11)

Hole injection electrode (12)

Hole transportation layer (13)

Electron transportation layer (14)

Electron injection electrode (15)

pp; 10 DwgNo 1/4

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; DISPLAY; PANEL; ORGANIC;  
LAYER; CONTAIN; ELECTRON; TRANSPORT; LAYER; LAMINATE; HOLE; TRANSPORT;  
LAYER; ELECTRON; CHARGE; TRAP; ABILITY; ELECTRODE

Derwent Class: E12; L03; W05

International Patent Class (Main): H05B-033/22

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-252077

(P 2 0 0 0 - 2 5 2 0 7 7 A)

(43) 公開日 平成12年 9 月14日 (2000. 9. 14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007 B
C09K 11/06	610 620 660	C09K 11/06	610 620 660

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-51152

(22) 出願日 平成11年 2 月26日 (1999. 2. 26)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外 1 名)

F ターム (参考) 3K007 AB03 CA01 CB01 DA00 DB03  
EB00 FA01 FA03

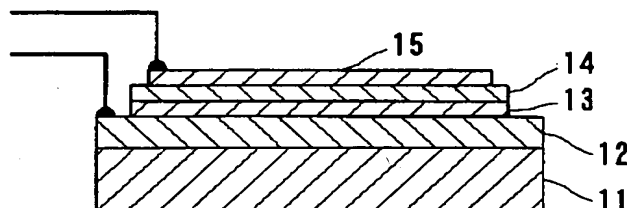
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光層が電荷トラップ能を含むことによって、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 基板 1 1 と、基板 1 1 上に順次積層された正孔注入用電極 1 2、正孔輸送層 1 3、電子輸送層 1 4 および電子注入用電極 1 5 を備え、発光層となる電子輸送層 1 4 が正孔トラップを含む。正孔輸送層 1 3 から注入された正孔は、電子輸送層 1 4 内の正孔トラップに捕獲され、効率よく発光に寄与する。

10



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正孔注入用電極と電子注入用電極とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔注入用電極と前記電子注入用電極との間に、正孔輸送層と前記正孔輸送層に積層された電子輸送層とを含む有機分子層を備え、前記正孔輸送層および前記電子輸送層から選ばれる一つの層が、輸送電荷と反対の電荷をトラップする電荷トラップ能を有し、前記輸送電荷と前記電荷との再結合によって発光することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記一つの層が層内に形成された微小空隙を有し、前記電荷トラップ能が前記微小空隙からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記一つの層が金属錯体を含み、前記金属錯体が芳香環を含む配位子によって形成された立体配座金属キレート結合を含み、前記微小空隙が前記立体配座金属キレート結合によって形成される請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記一つの層が前記電子輸送層であり、前記電荷トラップ能が、炭素数5以下の単環状含窒素芳香環、アルコキシフェニル基、およびジアルキルアミノフェニル基から選ばれた少なくとも一種による正孔トラップである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記一つの層が前記正孔輸送層であり、前記電荷トラップ能が、炭素数6以下の単環状芳香環、および2環式または3環式の芳香族縮合環化合物のシアノ置換体またはハロゲン置換体から選ばれた少なくとも一種による電子トラップである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記一つの層が偏光発光性の会合体からなり、前記会合体が配向している請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記有機分子層が芳香族縮合多環構造を有する有機分子を含み、前記芳香族縮合多環構造のスタッキングによって電荷が輸送される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記正孔注入用電極が電気絶縁性基板上の一部に形成されており、前記正孔注入用電極および前記電気絶縁性基板の表面のうち、前記有機分子層に接する表面が活性水素のない疎水性表面であり、前記有機分子層を形成する有機分子が、直接結合した複数の芳香環または第三級窒素を介して結合した複数の芳香環を含み、前記電子注入用電極と前記有機分子層との界面に、含窒素芳香環を配位子とする有機金属錯体層を有する請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記芳香環が、ベンゼン環、シクロペン

タジエン環、および炭素数5以下の含窒素芳香環から選ばれる少なくとも一種である請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 前記有機金属錯体層が、前記電子注入用電極の表面の金属原子を中心原子として含む有機金属錯体である請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 前記疎水性表面が、含窒素芳香環を配位子として化学修飾した有機金属表面または酸素過剰金属酸化物からなる請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 前記有機分子層が、前記正孔注入用電極と前記正孔輸送層との間に正孔注入層を有し、前記正孔注入層は、5重量%以下の電子受容体をドープした金属フタロシアニンからなる請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子を備えるディスプレイパネルは視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。

【0003】近年、有機化合物を発光材料とする有機エレクトロルミネッセンス素子について報告がなされた(たとえば、アプライド・フィジックス・レターズ、第51巻913頁1987年(Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913.))。この報告でC. W. Tangらは有機発光層および電荷輸送層を積層した構造の有機エレクトロルミネッセンス素子を開示している。この報告では、発光材料として高い発光効率と電子輸送能をあわせ持つ、トリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(以下Alqという)を用いて、優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得ている。また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、第65巻3610頁1989年(Journal of Applied Physics, 65, 1989, P. 3610)には、有機発光層を形成するAlqにクマリン誘導体やDCM1(Eastman Chemicals)等の蛍光色素をドープした素子を作製し、色素を選択することによって発光色が変わること、および発光効率が非ドープに比べて上昇することが報告されている。

【0004】この発光素子の代表的な構成は、正孔注入用電極(ITO膜)上に、N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl-(1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine(TPD)からなる正孔輸送層、Alqからなる電子輸送層、およびAl-Li合金(またはMg-A

g合金など)からなる電子注入用電極を順次積層したものであり、Alqからなる電子輸送層が緑色の発光をする。この場合、TPDは正孔輸送性と電子ブロック性とを有する。一方、Alqは、多くの電子トラップを有する電子輸送性を有する。TPD層に注入された正孔は、接合面(正孔輸送層と電子輸送層との界面)を突き抜けてAlq層まで入り、Alq層が蛍光発光する、即ちAlqのフレンケルエキシトン(Alq<sup>+</sup>)からの発光であることが、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、第79巻7991頁1996年(Journal of Applied Physics, 79, 1996, P. 7991)に開示されている。この文献中で、素子の電流がAlq層の最低空軌道(LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)の下に存在する高い密度の電子トラップに制限されていることが述べられている。

【0005】また、この研究に続いて多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、蛍光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発され検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得るためには、用いる有機機能材料の電気的な特性や寿命安定性を改善する必要があった。特に、発光効率の改善のためには、一対の電極から注入された電子と正孔が電極間で熱的に再結合することなく発光層で有効に光に変換されることが必要である。しかし、電極から注入された電子と正孔が接合部を突き抜けて反対電極に達してしまうという問題点があった。それを防ぐ方法として、たとえば、電子エネルギー準位が大きく異なり電荷の輸送を妨げる電荷ブロック層を電極界面に形成することが行われていたが、あまり効果的ではなく、発光効率を高めるため、さらに優れた方法が求められていた。

【0007】上記問題を解決するため、本発明は、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔注入用電極と電子注入用電極とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔注入用電極と前記電子注入用電極との間に、正孔輸送層と前記正孔輸送層に積層された電子輸送層とを含む有機分子層を備え、前記正孔輸送層および前記電子輸送層から選ばれる一つの層が、輸送電荷と反対の電荷をトラップする電荷トラップ能(電荷トラップ手段)を有し、前記輸送電荷と前記電荷(輸送電荷と反対の電荷)との再結合によって発光することを特徴とする。上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、電荷の注入によって発光する発光

層が輸送電荷と反対の電荷をトラップする電荷トラップ能を有するため、注入された電荷が効率よく発光に寄与する。したがって、上記有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0009】本発明の類似の構成として、上記電子輸送層および上記正孔輸送層の両層が電荷トラップ能を有する場合は、その両層が発光層となる場合が多く、二つの波長の光を発光し波長の単色性があまり好ましくない。しかし、一方の層だけが発光する場合には、上記電子輸送層と上記正孔輸送層の両層が電荷トラップ能を有する場合であっても、本発明と同じ効果が生じる。

【0010】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記一つの層が層内に形成された微小空隙を有し、前記電荷トラップ能が前記微小空隙からなることが好ましい。上記構成とすることによって、分子性固体層である蛍光性有機分子層内の微小空隙によって電荷がトラップされる。蛍光性有機分子層の分子凝集構造は、蒸着条件や成膜条件によって大きく影響されるため、これを利用して逆に蛍光性有機分子層内の微小空隙(凝集体密度)を制御して電荷トラップ性を容易にコントロールできる。この微小空隙(凝集体密度)の制御は、分子集合体(分子結晶など)の分子パッキング係数の制御とも考えることができるもので、このパッキング係数の制御によって分子軌道の分子間の重なりや距離が大きく変化するため、電荷輸送性をコントロールしてトラップ性を付与することができる。

【0011】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記一つの層が金属錯体を含み、前記金属錯体が芳香環を含む配位子によって形成された立体配座金属キレート結合を含み、前記微小空隙が前記立体配座金属キレート結合によって形成されることが好ましい。上記構成によれば、分子オーダーの空隙を容易に形成できる。

【0012】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記一つの層が前記正孔輸送層であり、前記電荷トラップ能が、炭素数5以下の単環状含窒素芳香環、アルコキシフェニル基、およびジアルキルアミノフェニル基から選ばれた少なくとも一種による電子トラップであることが好ましい。これらの電子供与性を有する芳香環は、環内の共役電子が他の芳香環と共役していないため官能基上に局在化し、好適な正孔トラップとして働くという作用を有する。

【0013】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記一つの層が前記電子輸送層であり、前記電荷トラップ能が、炭素数6以下の単環状芳香環、および2環式または3環式の芳香族縮合環化合物のシアノ置換体またはハロゲン置換体から選ばれた少なくとも一種による正孔トラップであることが好ましい。炭素数6以下の単環状芳香環や2環式または3環式の芳香族縮合環化合物のシアノ置換体およびハロゲン置換体は電子受容性で、

り安定化され、有機エレクトロルミネッセンス素子が長寿命になる。

【0020】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記芳香環が、ベンゼン環、シクロペンタジエン環、および炭素数5以下の含窒素芳香環から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。上記構成によれば、有機分子層を形成する結合電子が非局在化している分子構造であるため、特定の結合が解離することがなく、電界下での電子輸送に際しても有機分子構造が破壊されず安定性が高い。

【0021】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記有機金属錯体層が、前記電子注入用電極の表面の金属原子を中心原子として含む有機金属錯体であることが好ましい。特に電子輸送層に有機金属錯体を用いた場合には、電子注入用電極の表面で反応が起り、有機金属錯体を形成して電極界面が安定化するという作用を有する。たとえば、Al-Li電極とAlqとの界面では、有機金属錯体であるLi(Alq)錯体が形成され電極が安定化される。このような電極界面の有機金属錯体は、陰極に用いる不安定な金属元素であるアルカリ金属やアルカリ土類金属を安定化するのに有効である。

【0022】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記疎水性表面が、含窒素芳香環を配位子として化学修飾した有機金属表面または酸素過剰金属酸化物からなることが好ましい。疎水性表面は、無アルカリガラスや高分子フィルムを酸化処理したり、含窒素芳香環を有する有機物で表面修飾することにより得られる表面であり、表面に活性水素を有しないため電界下でもプロトンが発生せず、有機エレクトロルミネッセンス素子が長寿命となる。

【0023】上記有機エレクトロルミネッセンス素子では、前記有機分子層が、前記正孔注入用電極と前記正孔輸送層との間に正孔注入層を有し、前記正孔注入層は、5重量%以下の電子受容体をドーブした金属フタロシアニンからなることが好ましい。正孔注入層は、正孔輸送層への電荷注入を助け、発光しない黒点の発生を防ぐという作用を有する。電子受容体をドーブした金属フタロシアニンは、金属フタロシアニン単独より正孔輸送性が高く優れた正孔注入層を形成する。

【００２４】  
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の一例について、図面を参照しながら説明する。

【0025】（実施形態1）実施形態1では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例について説明する。

【0026】実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10について、断面図を図1に示す。

【００２７】図１を参照して、有機エレクトロルミネッセンス素子１０は、基板１１と、基板１１上に順次積層された正孔注入用電極１２、正孔輸送層１３、電子輸送

層14および電子注入用電極15を備える。なお、図示はしていないが、有機エレクトロルミネッセンス素子10は、正孔注入用電極12と正孔輸送層13との間に形成される正孔注入層や、電子輸送層14と電子注入用電極15との間に配置される電子注入層を備えてもよい（以下の実施形態において同様である）。

【0028】基板11は、正孔注入用電極12側から光を取り出す場合には、ガラスなどの透明基板が用いられる。

【0029】正孔注入用電極12は、正孔を注入するための電極であり、仕事関数が高い導電性材料からなる。正孔注入用電極12側から光を取り出す場合には、正孔注入用電極12として透光性の材料が用いられ、たとえば、ITO (Indium Tin Oxide) が用いられる。

【0030】正孔輸送層13は、電子輸送層14に正孔を輸送するための層であり、正孔輸送性の有機分子を含む。

【0031】電子輸送層14は、電子輸送性を有する層であり、電子輸送性の有機分子を含む。また、この実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10では、電子輸送層14は、電荷を注入することによって発光する層であり、蛍光性有機分子を含む。また、実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10では、電子輸送層14が電荷トラップ能（電荷トラップ手段）を有し、正孔をトラップする正孔トラップを備える。発光層として機能する電子輸送層14の膜厚としては、たとえば、20nm~50nmが好ましい。

【0032】電子注入用電極15は、電子を注入するための電極である。電子注入用電極15には、仕事関数の低い導電性材料が用いられ、たとえば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む金属薄膜が電子注入用電極15として用いられる。正孔注入用電極12側から光を取り出す場合には、電子注入用電極15に反射率が高い金属薄膜を用いることが好ましい。電子注入用電極15としては、たとえば、Mg-Ag合金、Ca-Ag合金またはAl系合金などを用いることができる。Al系合金としては、Al-Li合金、Li-Al-Zn合金、Ca-Al合金、Mg-Al合金、Sn-Al-Li合金、Bi-Al-Li合金、In-Al-Li合金などを用いることができる。

【0033】上記実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10では、正孔注入用電極12および電子注

入用電極15に順方向電圧を印加することによって、電子輸送層14を発光させることができる。

【0034】実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10は、正孔注入用電極12と電子注入用電極15との間に、正孔輸送性有機分子よりなる正孔輸送層13と電子輸送層（発光層）14とを積層した有機分子層を有し、電子輸送層14が正孔トラップを有する。したがって、有機エレクトロルミネッセンス素子10によれば、電子輸送層14に注入された正孔を正孔トラップで捕獲して効率よく再結合させることができるため、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0035】上記本発明の電荷トラップ能とは、電荷の阻止壁として電荷の輸送を阻止する「電荷ブロック層」とは異なり、層内に電荷を蓄積するものであり、結果的に電荷輸送が妨げられる機能をいう。しかし、このトラップされた電荷は、再結合することによって蛍光発光に寄与する。

【0036】次に、電子輸送層（発光層）14に用いられる有機分子について説明する。電子輸送層14は、電荷輸送機能と正孔トラップ機能とを両方有する分子層で、（1）この二つの機能を単一分子のそれぞれの分子サイトが受け持って蛍光発光する場合と、（2）蛍光性有機分子層が複数の分子（たとえばホスト、ゲスト）からなり、それぞれの分子が機能分担して層内の分子間でエネルギー移動して電荷の再結合が起り蛍光発光する場合とがある。また、この場合に分子の凝集状態を変えて上記機能を付与するためにドーバントが加えられる場合もある。

【0037】一般に有機分子層は、主にファンデルワールス力によって凝集した分子性固体層であって、分子内の電子状態と分子間の電子状態が大きく異なり、その電荷輸送特性はその分子構造および分子凝集構造の両方に大きく依存する。本発明はこの分子構造および分子凝集構造（分子パッキング係数）を制御して上記の電荷輸送機能と電荷トラップ機能の両方が的確に機能するようにしたものである。

【0038】有機分子の分子サイト（官能基）であって、電荷輸送機能および電荷トラップ機能を発揮する分子サイトについての一例を表1に示す。

【0039】

【表1】

機能	分子サイト(官能基)
電子輸送機能	縮合多環芳香族炭化水素基 含窒素縮合多環(LUMO) 有機金属キレート結合
正孔輸送機能	第三級芳香族アミン 縮合多環ヘテロ芳香環(HOMO) 大環状ヘテロ環(ポルフィリン環など)
正孔トラップ機能	単環状ヘテロ芳香環(HOMO) 電子供与性フェニル 分子層内微小空隙
電子トラップ機能	単環状芳香族炭化水素基 単環状ヘテロ芳香環(LUMO) 電子受容性縮合環(2環式または3環式) 分子層内微小空隙

【0040】上記(1)の場合には、一つの分子中に、電荷輸送機能を有する分子サイトと電荷トラップ機能を有する分子サイトとが含まれる。

【0041】また、上記(2)の場合には、電荷輸送機能を有する分子サイトを含む有機分子と、電荷トラップ機能を有する分子サイトを含む有機分子とが、一つの層中に含まれる。上記(2)の場合は、層構成に大きな自由度があり、電荷トラップ性分子と電荷輸送性分子との共蒸着や混合塗布などによって容易に有機分子層を作製できる。

【0042】実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10の場合には、上記(1)および(2)のいずれの場合でもよいが、電子輸送層14を形成する有機分子が、電子輸送機能を有する分子サイトと、正孔トラップ機能を有する分子サイトとを少なくとも含む。

【0043】電子輸送層14は、正孔トラップとして、炭素数5以下の単環状含窒素芳香環、アルコキシフェニル基、およびジアルキルアミノフェニル基から選ばれた少なくとも一種による正孔トラップを含むことが好ましい。ここで用いられる炭素数5以下の単環状含窒素芳香環としては、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジン、テトラジンなどが好ましい。また、アルコキシフェニル基およびメトキシフェニル基としては、アルキル基として炭素数1～6のアルキル基が安定性や立体分子配置などの点から好ましい。

【0044】有機分子層内の微小空隙を電荷トラップとする場合、蛍光性有機分子層(発光層)の分子凝集構造は蒸着条件や成膜条件によって大きく変化させることができるため、これを利用して蛍光性有機分子層内の微小空隙(凝集体密度)を制御して電荷トラップ性を容易にコントロールできる。この微小空隙(凝集体密度)の制御は、分子集合体(分子結晶など)の分子パッキング係数の制御とも考えることができるもので、このパッキング係数の制御によって分子軌道の分子間の重なりや距離が大きく変化するため、電荷輸送性をコントロールしてトラップ性を付与することができる。

【0045】発光層が、芳香環を含む配位子によって形成された立体配座金属キレート結合を含む金属錯体を含む場合には、立体配座金属キレート分子によって形成された分子間空隙を電荷トラップとして利用できる。

【0046】たとえば、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料としてよく用いられるトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(A1q)を用いて分子オーダーの空隙を説明すれば、A1qは配位子である3個のキノリノールが特異な立体配座をした電子トラップ性の高い電子輸送性を有する材料で、緻密な結晶は本来正孔輸送性も持ち正孔トラップ性が低く本発明には適さない。しかし、蒸着速度を速くすることにより、粗な分子凝集体を作り易く、層内に微小分子間空隙を形成し多くの正孔トラップを形成できるという性質がある。本発明の蛍光性有機分子層(発光層)を同様に制御して形成すれば、層内の微小空隙を制御して電荷トラップ手段を容易に形成できる。

【0047】また、たとえばルブレンやペンタフェニルシクロペンタジエン(以下、PPCDという)をA1qヘドープした層では、ルブレンやPPCDがA1qの分子間に入り分子間隔を広げA1qの電子輸送性と正孔トラップ性を共に高めるため、発光効率が上昇する。即ち、この場合はドープ分子自身が電子輸送性に寄与する一方で、このドープ分子がA1qの分子間隔を広げたり分子パッキングの乱れを引き起こし層内に微小分子間空隙をつくるため、A1qの正孔トラップ性が高くなるという結果を生む。

【0048】次に、有機エレクトロルミネッセンス素子10の機能について説明する。

【0049】有機エレクトロルミネッセンス素子10のエネルギー順位図を図2に模式的に示す。図2に示すように、電子注入用電極15から注入された電子は、電子輸送層(発光層)4の最低空軌道(LUMO、Lowest Unoccupied Molecular Orbital)上を輸送される。一方、正孔注入用電極12から注入された正孔は、正孔輸送層13の最高被占軌道(HOMO、Highest Occupied M



olecular Orbital) 上を輸送され、電子輸送層14の正孔トラップに捕獲される。そして、電子輸送層14の最低空軌道上を輸送された電子と正孔トラップに捕獲された正孔との間で再結合が起り、蛍光発光する。

【0050】図3は本発明における電荷トラップと電荷輸送層と分子構造との間のエネルギー準位の関係を模式的に示すもので、芳香族炭化水素を例にとりて図中に示している。図3のように縮合多環芳香環の縮合数が増し共役π電子系の大きさが増すとイオン化電位（真空準位とHOMO間のエネルギー）、電子親和力（真空準位とLUMO間のエネルギー）、およびエネルギーギャップがいずれも小さくなると共に、分子間の重なりが増し電荷輸送性が増す。一方、フェニル基のような小さい芳香環は図3のような位置にエネルギー準位をもち、有機エレクトロルミネッセンス素子中で図3のように電荷トラップを形成する。ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子の図の中間部には、アントラセンを例にそのエネルギー準位の様子を示しているが、素子としては、上記の図1のような二層タイプの有機発光ダイオードの原理を記述している。陰極から注入された電子は電子輸送層1の最低空軌道（LUMO）上を輸送される。一方、陽極から注入された正孔は正孔輸送層の最高被占軌道（HOMO）上を輸送され、この場合特に正孔は接合部を通り抜けて電子輸送層内の正孔トラップに捕らえられると共に、ここで電子と正孔との再結合が起り、蛍光発光するという作用をする。この正孔トラップは、電子供与性フェニル基を置換基として付与した場合の正孔トラップ準位を例として示している。

【0051】以上説明したように、上記実施形態1の有機エレクトロルミネッセンス素子10によれば、発光効率が低い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0052】（実施形態2）実施形態2では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例について説明する。

【0053】実施形態2の有機エレクトロルミネッセンス素子40について、断面図を図4に示す。

【0054】図4を参照して、有機エレクトロルミネッセンス素子40は、基板11と、基板11上に順次積層された正孔注入用電極12、正孔輸送層（発光層）41、電子輸送層42および電子注入用電極15を備える。なお、図示はしていないが、有機エレクトロルミネッセンス素子10は、正孔注入用電極12と正孔輸送層41との間に形成される正孔注入層や、電子輸送層42と電子注入用電極15との間に配置される電子注入層を備えてもよい。

【0055】基板11、正孔注入用電極12および電子注入用電極15については、実施形態1で説明したものと同様であるので重複する説明は省略する。

【0056】正孔輸送層（発光層）41は、正孔輸送性を有する層であり、正孔輸送性の有機分子を含む。また、この実施形態2の有機エレクトロルミネッセンス素子40では、正孔輸送層41は、電荷を注入することによって発光する層であり、蛍光性有機分子を含む。また、実施形態2の有機エレクトロルミネッセンス素子40では、正孔輸送層41が電荷トラップ能（電荷トラップ手段）を有し、電子をトラップする電子トラップを備える。発光層として機能する正孔輸送層41の膜厚としては、たとえば、20nm～50nmが好ましい。

【0057】電子輸送層42は、正孔輸送層41に電子を輸送するための層であり、主として電子輸送性の有機分子からなる。

【0058】実施形態2の有機エレクトロルミネッセンス素子40の場合には、正孔輸送層41を形成する有機分子層が、正孔輸送機能を有する分子サイトと、電子トラップ機能を有する分子サイトとを少なくとも含む。正孔輸送機能または電子トラップ機能を有する分子サイトは、たとえば表1に示した分子サイトである。なお、正孔輸送層41を形成する有機分子層は、正孔輸送機能と電子トラップ機能の両方を発揮する有機分子からなる場合でも、正孔輸送機能を発揮する分子と電子トラップ機能を発揮する分子とからなる場合のいずれでもよい。すなわち実施形態1で説明した（1）および（2）のいずれの場合でもよい。

【0059】正孔輸送層41は、電子トラップとして、炭素数6以下の単環状芳香環、および2環式または3環式の芳香族縮合環化合物のシアノ置換体またはハロゲン置換体から選ばれた少なくとも一種による電子トラップを含むことが好ましい。ここで用いる炭素数6以下の単環状芳香環としては、フェニル基やシクロペンタジエン基がある。2環式または3環式の芳香族縮合環化合物のシアノ置換体およびハロゲン置換体はよりいっそう電子受容性で電子トラップ性が高く好ましい。

【0060】有機エレクトロルミネッセンス素子40では、正孔注入用電極12から注入された正孔は、正孔輸送層（発光層）31の最高被占軌道上を輸送される。一方、電子注入用電極15から注入された電子は、電子輸送層42の最低空軌道上を輸送され、正孔輸送層41の電子トラップに捕獲される。そして、正孔輸送層41の最高被占軌道上を輸送された正孔と電子トラップに捕獲された電子との間で再結合が起り、蛍光発光する。したがって、有機エレクトロルミネッセンス素子40によれば、正孔輸送層41に注入された電子を電子トラップで捕獲して効率よく再結合させることができるため、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0061】以上説明したように、上記実施形態2の有機エレクトロルミネッセンス素子40によれば、発光効率が低い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られ

る。

【0062】なお、上記実施形態1および2の有機エレクトロルミネッセンス素子10および40では、発光層が偏光発光性の会合体からなり、前記会合体が配向していることが好ましい。偏光発光性会合体を作製する方法としては、気液界面に配列した分子をすくうラングミュアプロジェクト(LB)法や、蛍光性色素がゲストとして配列する場を制御するイオンコンプレックス法等の他、ラビング法、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法などの種々の分子制御方法を利用することができる。

【0063】また、有機エレクトロルミネッセンス素子10および40では、正孔注入用電極12および電子注入用電極15との間に存在する有機分子層が芳香族縮合多環構造を有する有機分子を含み、芳香族縮合多環構造のスタッキングによって電荷を輸送することが好ましい。芳香族縮合多環構造としては、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン等のような3環式~5環式の縮合多環が適する。また、ヘテロ環を含む芳香族縮合多環構造としては、フェナントロリンやジベンゾフェナントロリン等のような3環式~5環式のヘテロ縮合多環が適している。

【0064】具体的な例として、たとえば、ヘテロ環含有縮合多環芳香族分子であるフェナントロリン環にフェニル基とメチル基がそれぞれ2個づつ置換したバソカプロイン、即ち2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolineを正孔輸送層に用いた有機発光ダイオードでは、フェナントロリン環が正孔輸送性を有し、ベンゼン環(フェニル基)が電子トラップ性を有する。また、このバソカプロインにたとえば芳香族炭化水素であるペンタフェニルシクロペンタジエン(5PCP)をドーブした混合物よりなる蛍光性分子層では、5PCPが電子トラップとして働き、青色発光の発光効率が向上する。

【0065】また、有機エレクトロルミネッセンス素子10および40では、正孔注入用電極12および基板11の表面のうち、有機分子層に接する表面が活性水素のない疎水性表面であり、有機分子層を形成する有機分子が直接結合した複数の芳香環または第三級窒素を介して結合した複数の芳香環を含み、電子注入用電極15と前記有機分子層との界面に、含窒素芳香環を配位子とする有機金属錯体層を有することが好ましい。

【0066】ここで、前記芳香環が、ベンゼン環、シクロペンタジエン環、および炭素数5以下の含窒素芳香環から選ばれる少なくとも一種であることが、特に好ましい。炭素数5以下の含窒素芳香環としては、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、トリアジン、テトラジンなどが適しており、これらの構造を含む縮合多環構造も本発明に適している。また、有機金属錯体層が、

電子注入用電極15の表面の金属原子を中心原子として含む有機金属錯体であることが、特に好ましい。また、前記疎水性表面が、含窒素芳香環を配位子として化学修飾した有機金属表面または酸素過剰金属酸化物からなることが、特に好ましい。なお、有機分子層を形成する有機分子の略全体が共役 $\pi$ 電子で覆われた芳香族分子である場合には、結晶性が高いことが多く、三重項状態を経由する無輻射遷移が生じる場合が多い。このため、結晶化(分子のスタッキング)を妨げる方法として、芳香族分子の芳香環へ炭素数0~6程度の短い炭化水素基からなる置換基を導入してもよい。

【0067】また、有機エレクトロルミネッセンス素子10および40では、前記有機分子層が、前記正孔注入用電極と前記正孔輸送層との間に正孔注入層を有し、前記正孔注入層は、5重量%以下の電子受容体をドーブした金属フタロシアニンからなることが好ましい。具体的には、電子受容体である7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンやそのハロ誘導体を5重量%以下の範囲でドーブ(たとえば共蒸着によるドーピング)した銅フタロシアニンよりなる正孔注入層が好ましい。

【0068】

【実施例】次に、実施例を用いて本発明さらに詳細に説明する。

【0069】(実施例1) 実施例1では、電子輸送層が電荷トラップ能を有し発光層となる有機エレクトロルミネッセンス素子の一例について説明する。

【0070】実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子では、基板としてガラス基板を用い、正孔注入用電極として、ガラス基板上に形成された100 $\mu$ mピッチのストライプ状ITO(Indium Tin Oxide)膜を用い、電子注入用電極としてLi-Al合金を用いた。また、正孔輸送層にN,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(以下、TPDという)を用い、電子輸送層として9,10-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)アントラセン(以下、DMPAという)をドーブしたAlqを用いた。

【0071】まず、ガラス基板の表面に二酸化珪素層(膜厚100nm)を形成した後、湿気含有空気中で250℃1時間熱酸化処理して水酸基を有しない緻密な疎水性基板を得た。基板を冷却した後、蒸着装置内の加熱ポートに、正孔輸送層となるTPD、電子輸送層となるDMPAおよびAlq、電子注入用電極となるAlおよびLiをセットした。ベルジャーを閉め、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDの加熱ポートを抵抗加熱して、上記ガラス基板上に約0.1nm/秒の蒸着速度でTPD層(膜厚70nm)を形成した。

【0072】その後、DMPAおよびAlqの両加熱ポートを抵抗加熱して、約0.1nm/秒の蒸着速度でD

MPAおよびAlqからなる電子輸送層(膜厚50nm)を形成した。DMPAとAlqとの比は約1/4になるようにした。

【0073】その後、LiおよびAlの両加熱ポートを抵抗加熱して、約1nm/秒の蒸着速度で電子注入用電極(膜厚160nm)を形成した。このとき、LiとAlの同時蒸着によって、2wt%のリチウムを含有するLi-Al合金からなる電子注入用電極を形成した。

【0074】こうして得られた有機エレクトロルミネッセンス素子(ITO/TPD/DMPA20%ドープAlq/Al-Li)に、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、8V印加で3mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、130cd/m<sup>2</sup>の青緑色の高輝度発光が得られた。実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子では、DMPAのジメチルアミノフェニル基が正孔トラップ性を有し、電子輸送性はアントラセン環とAlqが担い、電子輸送層で青緑色の発光が生じた。

【0075】(実施例2) 実施例2では、正孔輸送層が電荷トラップ能を有し発光層となる一例について説明する。

【0076】実施例2の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔輸送層としてTPDと2,9-ジメチル-4,7-ジシアノフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、MCPFという)との2層構造からなる正孔輸送層を用いた。また、電子輸送層として、実施例1と同様にAlqを用いた。その他の部分については実施例1と同様であるので重複する説明は省略する。

【0077】これらを用いて実施例1と同様に蒸着を行い、有機エレクトロルミネッセンス素子(ITO/TPD/MCPF/Alq/Al-Li)を形成した。膜厚は、TPD層が50nm、MCPF層が35nm、Alq層が50nmであった。

【0078】上記有機エレクトロルミネッセンス素子に直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、6V印加で4mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、120cd/m<sup>2</sup>の青色の発光が得られた。実施例2の有機エレクトロルミネッセンス素子では、MCPFのシアノフェニル基が高い電子トラップ性を有し、正孔輸送性はTPDとMCPFのフェナントロリン環が担い、MCPF層内で高効率の青色発光が生じた。

【0079】(実施例3) 実施例3では、正孔輸送層が電荷トラップ能を有し発光層となる一例について説明する。

【0080】実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔輸送層としてTPDと2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、DMPFという)との2層構造からなる正孔輸送層を用いた。また、電子輸送層として、実施例1と同様にAlqを用いた。その他の部分については実施例1と同様であるので重複する説明は省略する。これらを用いて

実施例1と同様に蒸着を行い、有機エレクトロルミネッセンス素子(ITO/TPD/DMPF/Alq/Al-Li)を形成した。膜厚は、TPD層が40nm、DMPF層が35nm、Alq層が50nmであった。

【0081】実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子に直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、5V印加で6mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、112cd/m<sup>2</sup>の青色の発光が得られた。この素子では、DMPFのフェニル基が電子トラップ性に寄与し、正孔輸送性はTPDとDMPFのフェナントロリン環が担い、DMPF層内で高効率の青色発光を生じた。

(実施例4) 実施例4では、電子輸送層が電荷トラップ能を有し発光層となる一例について説明する。

【0082】実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送層として、9,10-ビス(4-メトキシフェニル)アントラセン(以下、MOPAnという)を25%ドープした4,4,8,8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボール(有機ホウ素錯体であり、以下PPZBという)からなる電子輸送層を用いた。さらに、実施例4では、正孔注入用電極と正孔輸送層との間に、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(以下、TCNQという)を3%ドープした銅フタロシアニン(以下、CuPcという)からなる正孔注入層を形成した。その他の部分については実施例1と同様であるので重複する説明は省略する。これらを用いて実施例1と同様に蒸着を行い、有機エレクトロルミネッセンス素子(ITO/TCNQ3%ドープCuPc/TPD/MOPAn25%ドープPPZB/Al-Li)を形成した。膜厚は、CuPc層が15nm、TPD層が70nm、PPZB層が50nmであった。

【0083】実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子において、Al-Li合金からなる電子注入用電極の界面を分析したところ、界面には有機ホウ素錯体のピラゾールとLiとの有機金属錯体が形成されていた。

【0084】実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子に直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、8V印加で4mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、192cd/m<sup>2</sup>の青色(ピーク波長455nm)の発光が得られた。この素子では、PPZBのピラゾール環とMOPAnのメトキシフェニル基とが正孔トラップとして働き、電子輸送性はピラザボール環が担い、電子輸送層内で明るい青色発光を生じた。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層となる正孔輸送層または電子輸送層のいずれかが、輸送電荷と反対の電荷をトラップする電荷トラップ能を有する。したがって、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、素子に注入された電荷が効率よく発光に寄与するため、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得

られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について、一実施形態を示す断面図である。

【図 2】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について、発光の原理を示す模式図である。

【図 3】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について、電荷トラップのエネルギー準位と電荷輸送層のエネルギー準位との関係を示す模式図である。

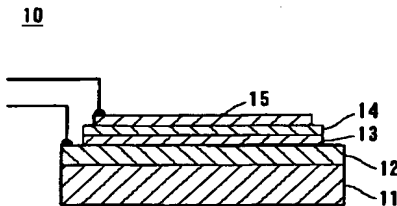
【図 4】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子

について、他の一実施形態を示す断面図である。

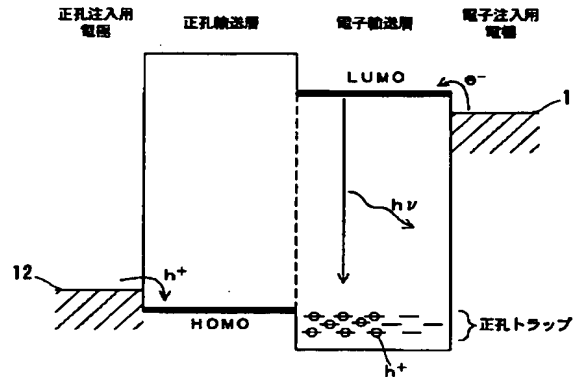
【符号の説明】

10、40	有機エレクトロルミネッセンス素子
11	基板
12	正孔注入用電極
13	正孔輸送層
14	電子輸送層（発光層）
15	電子注入用電極
41	正孔輸送層（発光層）
42	電子輸送層

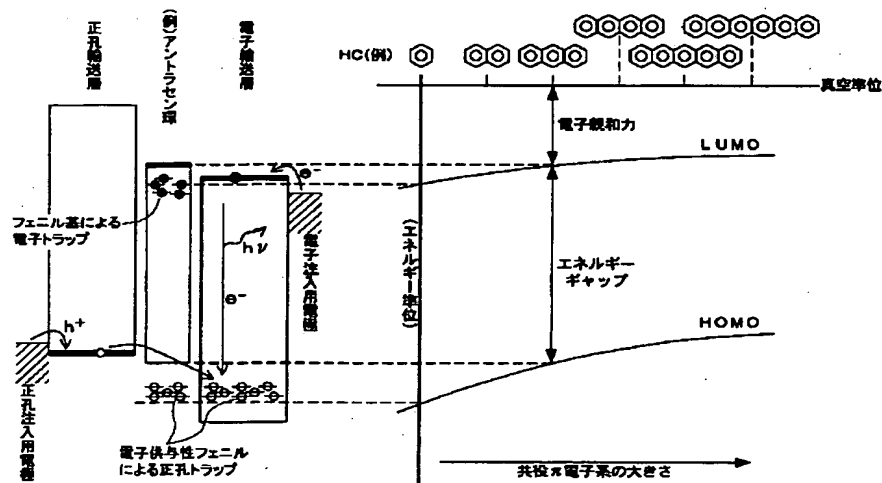
【図 1】



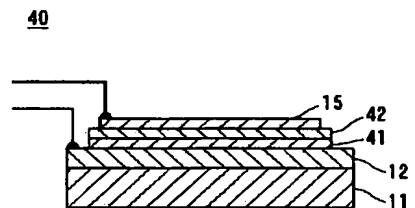
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/14

識別記号

F I

H05B 33/14

テーマコード (参考)

A